

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02133406 A**(43) Date of publication of application: **22.05.90**

(51) Int. Cl.

C08F 8/04
C08L 23/02
C08L101/00
/(C08L101/00 , C08L 53:02)

(21) Application number: **63285774**(22) Date of filing: **14.11.88**(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**(72) Inventor: **HATTORI IWAKAZU**
OSHIMA NOBORU
SHIBATA TORU
TAKEUCHI YASUO**(54) HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER AND COMPOSITION THEREOF****(57) Abstract:**

PURPOSE: To improve the low-temperature impact resistance, weathering resistance and coating properties by hydrogenating a specific block copolymer to make it useful as modifier for rubbers and as modifier to improve the impact resistance of resins.

CONSTITUTION: An aromatic vinyl compound (a), and if desired, 1,3-butadiene (b) are polymerized in a hydrocarbon solvent in the presence of an organolithium initiator to produce a polymer block comprising mainly the component (a). The component (b) and a polar compound (c) are added to the product and are polymerized to produce a block copolymer which comprises 10-50wt.% polymer block (A) comprising 90wt.% or more component (a), 30-80wt.% polybutadiene polymer block (B) comprising 30-70% 1,2-vinyl linkage, and 5-30wt.% polybutadiene polymer block (C) comprising 30% or less 1,2-vinyl linkage, or a block copolymer wherein block copolymer units are bonded to polymer units comprising one or more polymer

blocks of (A)-(C) via coupling agent residues thereby extending or branching the molecular chains of the polymer. The obtained copolymer is hydrogenated to produce the title copolymer which has a number-average molecular weight of 40,000-700,000 and wherein 80% or more of the olefinically unsaturated bonds are hydrogenated.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平2-133406

⑤ Int. Cl.⁵C 08 F 8/04
C 08 L 23/02
101/00

識別記号

MGB
LCN
LSZ

庁内整理番号

7311-4J
7107-4J
7445-4J ※

⑬ 公開 平成2年(1990)5月22日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全11頁)

⑭ 発明の名称 水素化ブロック共重合体及びその組成物

⑰ 特 願 昭63-285774

⑱ 出 願 昭63(1988)11月14日

⑲ 発 明 者 服 部 岩 和 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑲ 発 明 者 大 嶋 昇 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑲ 発 明 者 柴 田 徹 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑲ 発 明 者 竹 内 泰 雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑳ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉑ 代 理 人 弁理士 山 口 和

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

水素化ブロック共重合体及びその組成物

2. 特許請求の範囲

1. 分子中に重合体ブロックA、BおよびCをそれぞれ1個以上有し、

(但し、Aはビニル芳香族化合物が90重量%以上のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、

Bは1,2ビニル結合が30-70%のポリブタジエン重合体ブロック

Cは1,2ビニル結合が30%未満のポリブタジエン重合体ブロックである。)

ブロック共重合体中の重合体ブロックAの含量が10-50重量%、重合体ブロックBの含量が30-80重量%、重合体ブロックCの含量が5-30重量%であるブロック共重合体、

または該ブロック共重合体単位がカップリング剤残基を介して前記A、BまたはCのうち少なくとも1つの重合体ブロックからなる重合体単位と

結合し、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体を、ブロック共重合体中のオレフィン性不飽和結合の少くとも80%以上水素化してなる数平均分子量4万-70万の水素化ブロック共重合体。

2. 一般式A-B-Cまたは(A-B-C)_n・X (但しnは2-4の整数、Xはカップリング剤残基である。)で表わされるブロック共重合体を水素化してなる請求項1の水素化ブロック共重合体。

3. 請求項1または2の水素化ブロック共重合体をα、β-不飽和カルボン酸の酸無水物により変性してなる変性水素化ブロック共重合体。

4. 熱可塑性樹脂100重量部に対し請求項1または2に記載の水素化ブロック共重合体5-50重量部を添加してなる熱可塑性樹脂組成物。

5. 熱可塑性樹脂がポリオレフィンまたはポリスチレンである請求項4の組成物。

6. ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリアセタール、ポリカーボネート、

ポリメタクリレート、ポリフェニレンスルフィドまたはアクリロニトリルスチレン共重合体1.00重量部に対し請求項3記載の変性水素化ブロック共重合体5〜40重量部を添加してなる熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は水素化された特殊な熱可塑性ブロック共重合体で、耐候性、耐衝撃性、塗装性に優れたゴム用途及び樹脂の耐衝撃性、塗装性の改質に好適な共重合体、及びその樹脂組成物である。

〔従来の技術〕

ポリプロピレン、ポリスチレンの耐衝撃性改良剤として熱可塑性エラストマーが用いられている。この用途に適した熱可塑性エラストマーとして従来よりポリスチレン(A)とポリブタジエン(B)から成る一般式A-B-A、B-A-B-A又は(A-B)_x (X:カップリング剤残基)で表わされるブロック共重合体が知られている。そしてこれら熱可塑性エラスト

マーのものではなく、その開発が望まれていた。本発明はこれら特性を満足する新規な熱可塑性エラストマーを提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、従来技術の上述の問題点を解決すべく、鋭意研究した結果、水素化前のブロック共重合体がビニル芳香族化合物を主体とした重合体ブロック(A)、1,2ビニル結合が中程度のポリブタジエン重合体ブロック(B)及び低1,2ビニル結合のポリブタジエン重合体ブロック(C)から成るブロック共重合体を水素化することによって得られるブロック共重合体が、本発明の目的を達することを見出した。

即ち本発明は水素化される前のブロック共重合体が、

分子中に下記の重合体ブロックA、BおよびC

(但し、Aはビニル芳香族化合物が90重量%以上のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、

Bは1,2ビニル結合が30〜70%のポリブ

タジエン重合体ブロック、Cは1,2ビニル結合が30%未満のポリブタジエン重合体ブロックである。)をそれぞれ1個以上有し、ブロック共重合体中の重合体ブロックAの含量が10〜50重量%、重合体ブロックBの含量が30〜80重量%、重合体ブロックCの含量が5〜30重量%であるブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位がカップリング剤残基を介して前記A、BまたはCのうち少なくとも1つの重合体ブロックからなる重合体単位と結合し、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であり、かくして得られたブロック共重合体中のオレフィン性不飽和結合の少くとも80%以上を水素化してなる数平均分子量4万〜70万の水素化ブロック共重合体を提供するものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

ポリプロピレン、ポリスチレンなどの耐衝撃性改質剤として低温耐衝撃性、耐候性、塗装性が要求されるが、従来用いられている熱可塑性エラストマー耐衝撃性改質剤はこれら特性を十分に満足

タジエン重合体ブロック、

Cは1,2ビニル結合が30%未満のポリブタジエン重合体ブロックである。)をそれぞれ1個以上有し、ブロック共重合体中の重合体ブロックAの含量が10〜50重量%、重合体ブロックBの含量が30〜80重量%、重合体ブロックCの含量が5〜30重量%であるブロック共重合体、または該ブロック共重合体単位がカップリング剤残基を介して前記A、BまたはCのうち少なくとも1つの重合体ブロックからなる重合体単位と結合し、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であり、かくして得られたブロック共重合体中のオレフィン性不飽和結合の少くとも80%以上を水素化してなる数平均分子量4万〜70万の水素化ブロック共重合体を提供するものである。

水素化する前のブロック共重合体は少なくとも1つの上記A、B、Cの重合体ブロックをそれぞれ必須成分として含むものであり、最も簡単なブロック共重合体は(A-B-C)の構造を有する

ものであるが、この基本的配列に加えて上記3種の重合体ブロックの全部または一部が1個以上規則的または不規則に配列したブロック共重合体でもよい。

また水素化前のブロック共重合体は上記のブロック共重合体単位がカップリング剤残基を介して他の1~3個の重合体ブロックと結合し、重合体分子鎖が延長または分岐されたものであっても良い。結合する相手の重合体ブロックは前記A、BまたはCのうち少なくとも1つの重合体ブロックからなるものであり、中でもA、B、Cからなるブロック共重合体同士がカップリング剤残基を介して結合したものの例えば(A-B-C)_nX(但しn=2~4)の構造を有するものは後述するごとく、ブロック共重合を行なった後、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、四塩化ケイ素、四塩化スズ、ジメチルジクロロケイ素、1,2-ジブromエタン、1,4-クロロメチルベンゼンなどのカップリング剤を添加することによって容易に得られる。しかし1つのブロック共重合体中に

果が低下する。

本発明のブロック共重合体を構成する重合体ブロックBの含量は30~80、好ましくは35~70重量%で、重合体ブロックBの1,2ビニル結合が30~70%、好ましくは40~60%、数平均分子量30000~300000のポリブタジエンが少なくとも80%以上に水素化された重合体である。

重合体ブロックBは100%水素化されることによってエチレン、ブテン-1がランダムに共重合された重合体となる。

重合体ブロックBとなる水素化前のポリブタジエンの1,2ビニル結合含量が30%未満では水素化されるとポリエチレン連鎖が生成し、ゴムの性質が失われるし、また70%を超えると水素化されるとガラス転移温度が高くなり、ゴムの性質が失われて好ましくない。水素化前のブロック共重合体中の重合体ブロックBの含量が30重量%未満では、樹脂とブレンド使用した場合、低温耐衝撃性の改良効果が失われ、80重量%を超える

A、B、Cが含有されていれば他の重合体ブロックには3成分すべてを含む必要はなく、例えば(A-B-C)X(A-B)の如き構造のものでよい。

本発明のブロック共重合体を構成する重合体ブロックAはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、などの芳香族ビニル化合物から選ばれた1種又は2種以上の芳香族ビニル化合物の重合体又は芳香族ビニル化合物含量が90重量%以上の1,3-ブタジエンとの共重合体の80%以上に水素化された重合体である。重合体ブロックAの芳香族ビニル化合物含量が90重量%未満では、 α -オレフィン系樹脂とブレンド使用したとき塗装性が低下し好ましくない。水素化前のブロック共重合体中の重合体ブロックAの含量は10~50、好ましくは15~45重量%で、重合体ブロックAの数平均分子量は5000~70000である。10重量%以下では塗装性の改良が不十分であり、50重量%を超えると低温での耐衝撃性の改良効

とベレット状とならず、加工性が低下する。

本発明のブロック共重合体を構成する重合体ブロックCの含量は5~30、好ましくは5~25重量%で、重合体ブロックCの1,2ビニル結合が30%未満、好ましくは3~20%の数平均分子量10000~300000のポリブタジエンが少なくとも80%以上水素化された重合体である。

重合体ブロックC中の水素化前のポリブタジエンの1,2結合含量が30%を超えると水素化されても樹脂的性質が失われ、ブロック共重合体としての熱可塑性エラストマーの性質が失われる。また、1,2ビニル結合が3%未満のポリブタジエンは製造上、困難である。水素化前のブロック共重合体中の重合体ブロックCの含量が5重量%未満では、樹脂とブレンドして使用した場合、低温での耐衝撃性の改良効果が不十分であり、含量が30重量%を超えると低温での耐衝撃性の改良効果が劣り、好ましくない。

本発明の水素化ブロック共重合体の数平均分子

量は4万〜70万である。

本発明の水素化ブロック共重合体はオレフィン性不飽和結合が少くとも80%以上、好ましくは90%以上水素化されていることが重要で、80%未満では耐候性、耐熱性の点で、不十分である。

本発明の水素化ブロック共重合体は形態学(モルホロジー)上共重合体ブロックA、共重合体ブロックCが樹脂相となり、共重合体ブロックBがゴム相となるが、3相分離構造となるため、従来のA-B-A、又はC-B-Cで表わされるブロック共重合体の2相分離構造と異り、本発明のブロック共重合体は樹脂とブレンドしたとき塗装性、低温耐衝撃性、耐候性、光沢の優れた特性を発揮するものと考えられる。

本発明のブロック共重合体は電線、ルーフィング、履物工業用品など、ゴム用途に単独で、又はエチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどとブレンドして用いられる。

リエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリフェニレンスルフィド、アクリロニトリルスチレン共重合体、などの樹脂とも親和性を持つのでこれらの樹脂の耐衝撃改質剤として樹脂100重量部に対して5〜40重量部、好ましくは10〜30重量部添加して自動車外装部品、家庭用電気機器、車輛部品フィルムなどに用いることができる。

また場合により、特に変性しなくても本発明の水素化ブロック共重合体はポリフェニレンオキシドなどと混合することができる。

本発明のブロック共重合体は炭化水素溶媒中で有機リチウム開始剤を用いて1,3-ブタジエンを重合し、次に極性化合物を1,2ビニル結合が所望の30〜70%の範囲内になるように添加して、1,3-ブタジエンの重合を実施して1,2ビニル結合の異なるブロック状のポリブタジエンを生成後、最後に芳香族ビニル化合物、又は芳香族ビニル化合物と1,3-ブタジエンを添加して

また本発明のブロック共重合体はポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・ブテン-1共重合体、エチレン・ヘキセン-1共重合体、エチレン・オクテン-1共重合体、プロピレン・エチレン共重合体、ポリブテン-1、ポリ3-メチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、などの結晶性の α -オレフィン重合体やポリスチレンなどの樹脂の耐衝性改質剤として樹脂100重量部に対して5-50重量部、好ましくは10〜45重量部添加して自動車外装部品、家庭用電気機器、車輛部品、フィルムなどに用いられる。

また本発明の水素化ブロック共重合体を無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フマル酸、などの α 、 β -不飽和カルボン酸の酸無水物で酸変性することによって、あるいはグシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテルなどのエポキシ基を有する不飽和化合物で変性することによって、変性水素化ブロック共重合体を得ることができる。このような変性水素化ブロック共重合体はポリアミド、ポ

重合を行なうことによって、水素化前のブロック共重合体が得られる。

さらに他の方法としては炭化水素溶媒中で有機リチウム開始剤を用いて、まず芳香族ビニル化合物又は芳香族ビニル化合物と1,3-ブタジエンを重合して芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを生成後、1,3-ブタジエン及び極性化合物を添加し、上昇温度下の重合を行なうことによって水素化前のブロック共重合体を得られる。

さらにこれら活性なブロック共重合体末端にエチレンオキシド、ベンゾフェノン、炭酸ガス、ジアルキルアミノベンズアルデヒド、4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノン、N-メチルオキサゾリジノン、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、二硫化炭素、テトラアルコキシシラン、アルキルトリフェノキシシランなどの化合物で停止することにより、OH基、COOH基、-NR₂基、-NHR基、NCO基、-CSSH基、-Si(OR)₃基、

(R:アルキル又はアリール $n = 1 \sim 3$ の整数)などの官能基を導入することができる。

またアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、四塩化ケイ素、四塩化スズ、ジメチルシクロロケイ素、1, 2-ジブロムエタン、1, 4-クロルメチルベンゼンなどのカップリング剤を添加することによって重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体を得られる。このブロック共重合体も水素化することにより本発明の水素化ブロック共重合体を得られる。

重合に用いられる炭化水素溶媒としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロペンタン、2-メチル・ブテン-1、2-メチル・ブテン-2などから1種又は2種以上選んで用いられる。

また有機アルカリもしくはアルカリ土類金属開始剤としてはn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、プロピルリチウム、アミルリチウム、ブチルリチウム/バリウムノニルフェノキシド/トリアルキルアル

を用いて水素圧1~100kg/cm²、反応温度0~150℃の範囲で行なわれる。

水素化されたブロック共重合体溶液からは触媒の残渣を除去し、フェノール系又はアミン系の老化防止剤を添加し重合体溶液から容易に単離することができる。重合体の単離は例えば、重合体溶液に、アセトン又はアルコールなどを加えて沈殿せしめる方法、または重合体溶液を熱湯中に攪拌下、投入し溶媒を蒸留除去する方法などで行なうことができる。

【作用】

以上のように本発明の水素化される前のブロック共重合体がビニル芳香族化合物が90重量%以上のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック(A)、1, 2ビニル結合が30~70%のポリブタジエン重合体ブロック(B)及び1, 2ビニル結合が30%未満のポリブタジエン重合体ブロック(C)の3種類の重合体ブロックを必須成分とするブロック共重合体であり、このブロック共重合体中のオレフィン性不飽和結合をを少く

ミニウム/ジアルキルアミノエタノールのアルカリ金属塩又はモノアルキレングリコールのアルカリ金属塩などが用いられる。

ブロック共重合体の水素化はNi, Pd, Pt, Rh, Ru, Reなどの金属をシリカアルミナ、カーボンなどで担持された触媒やリン化合物を配位子とする0~2価の錯体化合物、チタノセンジクロライド、チタノセンジフェニル、チタノセンジトリル、チタノセンジベンジル、四塩化チタン、ジルコノセンジクロライド、トリスアセチルアセトナート鉄、トリスアセチルアセトナートコバルト、オクタン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ビスアセチルアセトナートニッケル、オクタン酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、などの遷移金属化合物と周期律表第1~3族の有機リチウム、ポリマーリチウム、ジアルキルマグネシウム、グリニャール試薬、ジアルキル亜鉛、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムハイドライド、などの有機金属化合物とを組合せてなる触媒

とも80%水素化してなる本発明の水素化ブロック共重合体は耐候性、耐熱性の優れた熱可塑性エラストマーとして使用され、オイル、フィラー、老化防止剤等の添加剤を加えたり、他のエラストマーや樹脂とブレンドして使用され、工業上、極めて有用である。

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその主旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

なお、各種の測定方法は、下記のとおりである。

重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn):

竹内著、ゲルパーミエーションクロマトグラフ、丸善刊行に準じ、次のようにして測定した。

①分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ(株)製、単分散ポリスチレン)を使用して、分子量MとそのGPC(Gel Permeation

Chromatograph) カウントを測定し、分子量MとEV (Elution Volume) の相関図校正曲線を作図する。このときの濃度は、0.02重量%とする。

標準ポリスチレンによる校正曲線をユニバーサル法により、校正曲線に補正する。

②GPCの測定法により、試料のGPCパターンをとり、前記①により分子量Mを知る。その際の試料調整条件およびGPC測定条件は、以下のとおりである。

試料調整

(a) o-ジクロロベンゼンJ媒に、老化防止剤である2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを0.08重量%添加し、溶解する。

(b) 試料を0.1重量%になるように、o-ジクロロベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分取する。

(c) 三角フラスコを120℃に加温し、約60分間攪拌し、溶解させる。

(d) その溶液をGPCにかける。なお、

Calorimeterを用い、記録計はデュポン990型 Thermal Analyzerを用いた。サンプル量は 10 ± 0.1 mg、Referenceとしては α -アルミナ(島津製作所DSC用標準試料) 10.1 mgを用いた。測定はまず室温でサンプルおよびReferenceをDSCに装填し、+180℃まで加温し、その後1分間に10℃の一定速度で-140℃まで冷却する。次いで1分間に20℃の昇温速度で分析する。得られる代表的なDSCパターンを第1図に示す。本発明で求められる融点(T_m)は第1図の吸熱ピークの最大値である。

水素化共重合体のブロック性:

水素化ポリマーを単味でベレタイザーを用いベレット化し、200gのベレットを50℃で圧力が34 g/cm²になるように負荷をかけ、1週間放置した。

その後のベレットどうしの付着で判定した。付着のない方が好ましい物性として評価する。

ポリプロピレン樹脂組成物の製造

GPC装置内で自動的に孔径0.5 μ mの焼結フィルターでろ過させる。

GPC測定条件

(a) 装置: 米国ウォーターズ社製150C型

(b) カラム: 東洋ソーダ製、Hタイプ

(c) サンプル量: 500 μ l

(d) 温度: 135℃

(e) 流速: 1 μ m/分

(f) カラム総理論段数: $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$ (アセトンによる測定値)

Mw/Mnは、上記結果より算出した。

スチレン含量

スチレン含量は赤外分析法により699 cm⁻¹のフェニル基に基づく吸収について検量線を作成し求めた。

ポリブタジエンの1,2ビニル結合含量

赤外分析法を用い、モレロ法により算出した。

DSCによる融点:

示差走査熱量計(DSC)は、デュポン910型 Differential Scanning

ポリプロピレン樹脂として、三菱油化工業製、ノーブレンBC-2と、水素化ブロック共重合体とを、4 ℓ バンバリーミキサー(合同重工業製、30馬力、4 ℓ テストバンバリー)を用いて、ローター回転数70 rpm、予熱温度120℃、ラム圧4 kg/cm²、混練り時間5分間で混練りした。

両者の混合比率は、第2表のように変量した。

混練り後、ベレタイザーでベレット化し、その後6.5オンス射出成形機(日本製鋼所製、6.5オンスインラインスクリュウタイプ)でテストピースを作製した。射出成形条件を下記に示す。射出圧: 一次圧 500 kg/cm²

二次圧 400 kg/cm²

射出時間: 一次圧+二次圧で15秒

成形温度: 240℃

冷却温度: 40℃

冷却時間: 20秒

ポリプロピレン樹脂組成物の物性測定方法

アイゾット衝撃強度(ノッチ付):

JIS K 7110に従って測定。

曲げ弾性率：

JIS K 7203に従って測定。

表面光沢：

JIS K 7105に従って測定した。

硬度：

JIS K 7202に従って測定した。

塗膜の接着強度：

インジェクション成形により得られた厚さ2mmのシートを、エタノールで脱脂したのち、トリクロルエタン蒸気で処理し、このシートにポリウレタン系塗料（塗料：R263、硬化剤：R230、日本ビーケミカル製）を乾燥厚膜で90±10μに塗布し、塗布物を90℃で40分間ベーキングしたのち、48時間以上放置し、剥離角度90°、引張速度30mm/分で塗膜の接着強度を測定した。

実施例1

(1) 5ℓオートクレーブに脱気脱水したシクロヘキサン2500g、1,3-ブタジエンブロック共重合体の分子特性を第1表に示し、DSC曲線を第1図、成型シートの応力-ひずみ曲線を第2図に示した。

比較例1

(1) 実施例1と同様の装置を用い、シクロヘキサン2500g、1,3-ブタジエン350gを仕込んだ後、テトラヒドロフラン12.5g、n-ブチルリチウム0.50gを加えて50℃から80℃の昇温重合を行なった。転化率がほぼ100%となった後、スチレン150gを加え、15分間重合を行なった。得られた重合体の分析値を第1表に示す。

(2) 次に(1)で得られたA-Bブロック共重合を実施例1と同様に水素化反応を行なった。

得られた水素化共重合体の分子特性を第1表に示し、DSC曲線を第1図、成型シートの応力-ひずみ曲線を第2図に示した。本比較例の共重合体は引張強度が低く、熱可塑性エラストマーとならない。さらに、本比較例の水素化A-Bブロック共重合体はペレット化が困難という大きな欠点

350gを仕込んだ後、n-ブチルリチウム0.50gを加えて重合を行なった。重合温度が50℃で等温重合した。転化率が31%となった後、テトラヒドロフラン12.5gを添加し、50℃から80℃の昇温重合を行なった。

転化率がほぼ100%となった後、スチレン150gを加え、15分間重合を行なった。得られたA-B-Cトリブロック共重合体の分子特性を第1表に示した。

(2) 次に別の容器でチタノセンジクロライド1.95gをシクロヘキサン30mlに分散させて、室温でトリエチルアルミニウム2.68gと反応させた。

得られた暗青色の見かけ上均一な溶液を(1)で得られたポリマー溶液に加え、50℃で、5.0kgf/cm²の水素圧力下、2時間水素化反応を行なった。

その後、メタノール・塩酸で脱溶媒し、2,6-ジ-tert-ブチルカテコールを加えて減圧乾燥を行なった。得られた水素化A-B-Cトリ

を有する。

実施例2

(1) 実施例1と同様の装置を用い、シクロヘキサン2500g、1,3-ブタジエン350g、テトラヒドロフラン0.25gを仕込んだ後、n-ブチルリチウム0.50gを加えて、50℃等温重合を行なった。

転化率が11%となった後、テトラヒドロフラン12.25gを添加し、50℃から80℃の昇温重合を行なった。転化率がほぼ100%となった後、スチレン150gを加え15分間重合を行なった。得られたA-B-Cトリブロック共重合体の分子特性を第1表に示した。

(2) 実施例1と同様に(1)で得られたA-B-Cトリブロック共重合体を水素化した。

得られた水素化A-B-Cトリブロック共重合体の分子特性を第1表に示し、DSC曲線を第1図、成型シートの応力-ひずみ曲線を第2図に示した。

実施例1、2と比較例1との比較より、DSC

分析で求められた40～110℃の融点を持つ結晶の存在が引張曲線に大きな効果を与えていることが分り、本発明の水素化A-B-Cトリブロック共重合体が優れていることが分る。また本発明のトリブロック共重合体はブロッキング性が優れていることがわかる。

実施例3

(1) 実施例1と同様な装置を用い、実施例1よりn-ブチルリチウムを増量し、テトラヒドロフランを減量することにより、第1表に示すA-B-Cトリブロック共重合体を得た。

(2) (1)の共重合体を実施例1と同様な方法で、水素化反応を行なった。得られた水素化A-B-Cトリブロック共重合体の分子特性を第1表に示した。

実施例4

(1) 実施例1と同様な装置を用い、n-ブチルリチウムを増量した以外実施例1と同様にA-B-Cトリブロック共重合体を合成した。

このA-B-Cトリブロック共重合体にジメチ

ルジクロロシランを確認後、ジメチルジクロロシランをn-ブチルリチウムに対して0.5モル当量、0.76gを加えカップリング反応を行なった。得られた(C-B)₂-XタイプのブロックポリマーはCブロックのビニル含量が12%で数平均分子量は1.8万、Bブロックのビニル含量は51%で、数平均分子量は4.2万である。

(2) (1)で得られた(C-B)₂-Xタイプのブロックポリマーを実施例1と同様な条件で水素化反応を行なった。ブタジエンユニットの水素化率は97%、スチレンユニットの水素化率は1%以下であった。

実施例5～10および比較例2～10

実施例5および実施例9において、実施例1で得られた水素化A-B-Cトリブロック共重合体エラストマーを第2表に示す割合で、ポリプロピレン(三菱油化工業(製)ノーブレンBC-2)と、前述の方法で混練りし、ペレットを作製した。その後、前述の方法でテストピースを作製した。

ルジクロロシランをn-ブチルリチウムに対して0.5モル当量加え、カップリング反応を行なった。

得られた(C-B-A)₂-XタイプのブロックポリマーはCブロックのビニル含量が13%、数平均分子量は1.1万、Bブロックのビニル含量は51%、数平均分子量は3.2万、Aブロックのスチレン含量は100重量%、数平均分子量は1.8万であった。

(2) (1)で得られた(C-B-A)₂-Xタイプのブロックポリマーを実施例1と同様な方法で水素化反応を行なった。ブタジエンユニットの水素化率は96%、スチレンユニットの水素化率は1%以下であった。

参考例1

(1) 実施例1と同様な装置を用い、実施例1よりn-ブチルリチウムを0.75gに増量し、転化率が30%に達した時、テトラヒドロフラン12.5gを加え、50℃から80℃まで昇温重合を行なった。転化率がほぼ100%に達したの

エラストマーとして実施例6および10は、実施例2で得た水素化A-B-Cトリブロック共重合体を用い、実施例7と11は、実施例3で得た水素化A-B-Cトリブロック共重合体を用い、実施例8および12は、実施例4で得た水素化(C-B-A)₂-Xタイプトリブロック共重合体を用い、比較例3と7は日本合成ゴム(株)製、エチレン-プロピレン共重合体(JSR E P-02)を用い、比較例4と8は参考例1で得られた(C-B)₂-Xタイプの水素化ブロック共重合体を用い、比較例5と9はシェル化学(株)製、水素化スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体(A-B-Aトリブロック共重合体)を用い、比較例6および10は比較例1で得た水素化A-Bブロック共重合体を用い、実施例5および9と同様にポリプロピレンと第2表に示す割合で混練りし、テストピースを作成した。組成物の物性を第2表に示した。また比較例2でポリプロピレン単独の物性を示した。

第2表の結果から明らかなように、ポリスチレ

ンブロックを含まない水素化 (C-B) 。-X
イブロック共重合体は塗膜剥離強度が低いとい
う欠点がある。

また水素化A-B-Aトリブロック共重合体は
アイゾット衝撃度が低く、光沢も極度に低い欠点
を有する。

これに比べて水素化A-B-Cトリブロック共
重合体は上記の共重合体の欠点を補い、ベレット
化可能であり、ポリプロピレンとの樹脂組成物は
アイゾット衝撃度、光沢、塗膜剥離強度、流れ特
性のバランスが良くとれた物性を示す。

以下余白

第 1 表

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	参考例 1
未水素化重合体						
<Aブロック> (wt%)	27.7	27.7	29.9	30.7	29.5	0
数平均分子量 ($\times 10^{-4}$)	4.3	3.8	4.0	3.1	1.8	-
スチレン含量 (wt%)	100	100	100	100	100	-
<Bブロック> (wt%)	50.3	72.3	61.9	51.5	52.5	70.0
数平均分子量 ($\times 10^{-4}$)	7.8	9.9	8.3	5.2	3.2	4.2
1,2 ビニル結合含量 (%)	5.3	5.2	5.2	3.9	5.1	5.1
<Cブロック> (wt%)	22.0	0	8.2	17.8	18.0	30.0
数平均分子量 ($\times 10^{-4}$)	3.4	—	1.1	1.8	1.1	1.8
1,2 ビニル結合含量 (%)	1.2	—	1.5	1.2	1.3	1.2
ブロック共重合体の数平均 分子量 ($\times 10^{-4}$)	15.5	13.7	13.4	10.1	10.7	11.2
重量平均分子量/ 数平均分子量	1.1	1.1	1.2	1.1	1.4	1.2
水素化重合体						
水素化率						
ブタジエンユニットの 水素化率 (%)	9.6	9.7	9.7	9.9	9.6	9.7
スチレンユニットの 水素化率 (%)	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
DSC分析						
40~120℃の 結晶融点 (℃)	100	なし	8.8	101	102	101
40~120℃の 結晶融熱 (cal/g)	5.3	—	1.5	2.6	5.5	6.9
ガラス転移温度 (℃)	-58	-57	-58	-53	-56	-57
成型シート物性						
引張強度 (kgf/cm ²)	136	10	66	115	153	-
破断時伸び (%)	360	160	240	380	450	-
ベレットのブロッキング性	なし	あり	なし	なし	なし	なし

第 2 表

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
重合割合	80	80	80	80	100	80	80	80	80
エラストマー成分 (wt%)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
エラストマー成分の種類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	なし	注1) EP-02	参考例 1	注2) RATTN-G	比較例 1
MFR (230℃: g/10分)	6.5	7.8	12.4	7.4	15.8	9.5	7.5	7.1	8.5
アイゾット衝撃強度									
-20℃ (kg·cm/cm)	15	18	19	16	6	13	13	8	22
-40℃ (kg·cm/cm)	11	12	13	12	4	8	9	6	13
曲げモジュラス (kgf/cm ²)	6220	6000	5900	6100	9020	6200	5900	6200	5540
光沢 (%) 入射角度=60°	46	57	50	56	58	51	60	32	61
硬度 (ショア-D)	67	66	67	66	71	63	61	66	63
塗膜剥離強度 (g/cm)	1400以上	1400以上	1400以上	1400以上	2000	800	600	1100	1050

注1) 日本合成ゴム製、エチレンプロピレン共重合体
注2) シェル化学製、水素化A-B-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体
注3) NB: 破断せず (None Break)

第 2 表 (続き)

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
重合割合	60	60	60	60	60	60	60	60
エラストマー成分 (wt%)	40	40	40	40	40	40	40	40
エラストマー成分の種類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	注1) EP-02	参考例 1	注2) RATTN-G	比較例 1
MFR (230℃: g/10分)	3.1	5.2	6.1	4.2	5.1	5.2	2.0	3.8
アイゾット衝撃強度								
-20℃ (kg·cm/cm)	NB (注3)	NB	NB	NB	NB	NB	NB	NB
-40℃ (kg·cm/cm)	NB	NB	NB	NB	NB	NB	18	NB
曲げモジュラス (kgf/cm ²)	3770	3380	3600	3650	4170	3700	4040	2900
光沢 (%) 入射角度=60°	40	58	50	52	64	73	20	63
硬度 (ショア-D)	62	58	61	62	52	56	60	52
塗膜剥離強度 (g/cm)	1400以上	1400以上	1400以上	1400以上	600	400	1200	1100

〔発明の効果〕

本発明の水素化ブロック共重合体は特定の結晶成分を持つことにより、ペレット化可能な熱可塑性エラストマーとなる。そして本発明のブロック共重合体をポリプロピレン等の耐衝撃性改良剤として用いた場合、水素化A-B-Aタイプ、C-B-Cタイプに比較して、アイソット衝撃度、光沢、塗膜剥離強度、流れ特性のバランスが良くとれたポリプロピレン樹脂組成物を与えることができる。

更に本発明の水素化ブロック共重合体またはそれを含有する軟質組成物は架橋／非架橋、発泡／非発泡の選択が任意にでき、かつ押出成形、フィルム成形、ブロー成形、真空成形、プレス成形がいずれも可能で、その用途としてはタイヤ、防振ゴム、ルーフィングスポンジ当のゴム用品、日用品部、音響部品、ベルト、バックিং、クッション材、シーラント等の工業用品、輸送部品、ブーツ、モール、ホース、シール材料、バンパー、ウエザーストリップ、自動車内外装品等の自動車部

ース、ポンプ部品、ボルト、ナット、ギヤ、カム、繊維ボビン、カウンターフレーム、オフィスコンピュータ部品、レジスター部品、電卓部品、タイプライター部品、製図器部品、ファクシミリ部品、複写機部品などの機械関係部品用：カーヒーターファン、バンパー、インスツルメントパネル、計器盤、オートバイ風防、ヘッドランプ、テールランプ、整風板、レール絶縁部品、車両肘掛け、カーテンカバー、ワイパーカバー、モールドグリップ、メーター針、ホイールカバーなどの自動車、車両関係部品用：そのほかサーフライダー、ゴルフ用品などのレジャー関係部品：ハウジング、各種カバー、表面処理剤、塗装用などの用途に特に有用である。

4. 図面の簡単な説明

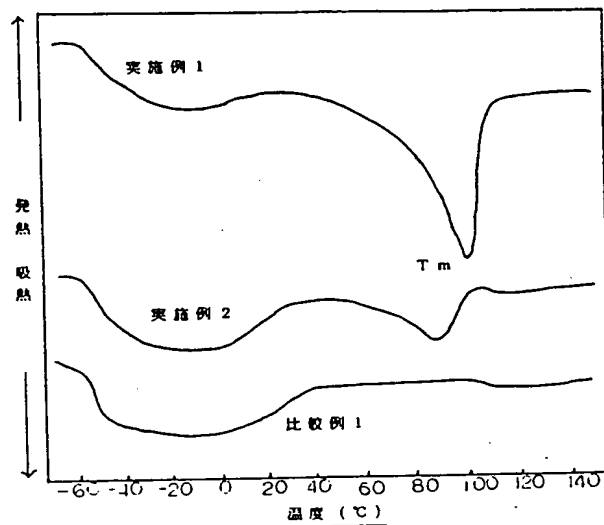
第1図は実施例1と2、比較例1で得られた水素化ブロック共重合体のDSC曲線である。

第2図は実施例1と2、比較例1で得られた水素化ブロック共重合体単独で成型して得られたシートの変力-ひずみ曲線である。

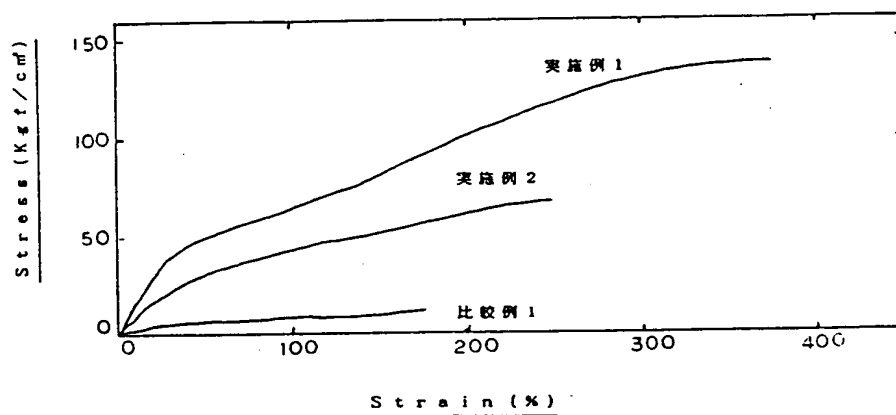
品、電線、履物材、緩衝材、フィルム、シート等の包装材等、広範囲な用途に利用できるものであり、産業上の利用価値は極めて大きい。

また本発明の水素化ブロック共重合体を樹脂に添加して得られる樹脂組成物は通常熱可塑性樹脂に比し、耐衝撃性、耐熱性および成形加工性に優れているので、LEDランプ、リレーケース、スイッチ、コネクタ、コイルボビン、抵抗器、コンピュータ部品、電話交換機部品、コンデンサーケース、チューナー、端子台、タイマーケースなどの電気通信部品用：ヘアドライヤー、アイロン、シェーバー、卵ゆで器、コーヒーメーカー、VTR部品、電子レンジ部品、TV部品、音響部品、コンパクトディスク、冷蔵庫部品、エアコン部品、ワードプロセッサ、照明カバーなどの家庭電気部品用：カメラ部品、時計部品、ストロボ部品、双眼鏡、顕微鏡部品、映写機部品などの精密機械部品用：電動工具、自動販売機部品、ハンドラベラー、エレベーター部品、エスカレーター部品、モーターケース、オイルフィルターケ

第1図



第 2 図



第 1 頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

//(C 08 L 101/00
53:02)

識別記号

庁内整理番号